

海产品中砷形态分析研究进展

付凤富*, 孙 颖, 王绪盛, 陈世龙, 陈剑娜

(福州大学化学学院, 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福州 350108)

摘 要: 我国是海产品的生产和消费大国, 所以海产品的安全问题受到人们越来越多的关注。海产品特别是食用海藻含砷量较高, 但是海产品中的砷大部分以低毒性的有机砷形态存在, 而且不同种类的海产品所含有的砷形态各不相同。所以, 对海产品中的不同形态砷化合物进行精准分析检测, 对于科学、客观评估海产品中砷污染的健康风险以及保证海产品的安全消费具有重要意义。海产品的砷形态分析面临的困难主要是, 第一在不改变砷形态的前提下把海产品中所有形态砷化合物完全提取出来; 第二把各形态有机砷和无机砷在较短时间内实现基线分离、并对各形态砷化合物进行高灵敏检测。近十多年来, 有关海产品中砷的形态分析得到越来越多的关注, 在方法学上也取得了显著的进步。本文主要针对近十多年来有关不同海产品中不同形态砷化合物的提取方法和分析检测方法方面的研究进展进行了概述, 以为食品检测机构或食品安全研究或评估人员提供方法学上的参考。

关键词: 砷; 有机砷; 无机砷; 海产品; 形态分析; 金属元素

Research progress on speciation analysis of arsenic in seafood

FU Feng-Fu*, SUN Ying, WANG Xu-Sheng, CHEN Shi-Long, CHEN Jian-Lang

(Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology of MOE, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

ABSTRACT: China is a big country in the production and consumption of seafood in the world, thus, the safety of seafood has attracted increasing attention. In general, seafood especially edible seaweeds contain higher level of arsenic. However, most of the arsenic species in seafood is low toxic organic arsenic, and the arsenic species in different kinds of marine products are different. Therefore, accurate analysis of different arsenic species in seafood is of great significance for the scientific and objective assessment of the health risks of arsenic pollution in seafood and for ensuring the safe consumption of seafood. The main difficulties for arsenic speciation analysis in seafood are as follow: Firstly, all arsenic species in seafood must be completely extracted without changing their speciation; Secondly, all arsenic species including organic arsenic and inorganic arsenic must be baseline separated in a short time and are detected with high sensitivity. In the past decade, more and more attention has been paid to the speciation analysis of arsenic in seafood, and notable progress has been made in methodology. This paper summarized the research progress on the extraction and analysis of different arsenic species in different seafood in recent ten years, in order to provide methodological reference for food testing institutions or food safety researchers

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600500)、国家自然科学基金项目(21677034)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600500) and National Natural Science Foundation of China (21677034)

***通讯作者:** 付凤富, 教授, 主要研究方向为环境和食品分析化学、环境污染和食品安全。E-mail: fengfu@fzu.edu.cn

***Corresponding author:** FU Feng-Fu, Professor, College of Chemistry, Fuzhou University, Xue-Yuan Road 2, University Town, Fuzhou, Fujian 350108, China. E-mail: fengfu@fzu.edu.cn

or evaluators.

KEY WORDS: arsenic; organic arsenic; inorganic arsenic; seafood; speciation analysis; metallic element

1 引言

海产品是我国人民喜欢食用的食品,我国是世界海产品生产和消费大国。近年来,在许多发展中国家,随着近海海域工业污染的日益严重、海产品的重金属污染问题特别是强毒性砷的污染问题也变得越来越严重^[1],引起了人们越来越多的关注。研究表明,海产品包括一些贝类和鱼类含有相对较高水平的砷^[1],特别是食用海藻比如紫菜、海带和裙带菜等含砷浓度更高^[2,3]。但是,海产品中的砷存在着多种不同的化学形态,比如无机五价砷[As(V)]、无机三价砷[As(III)]、一甲基砷(monomethylarsonic acid, MMA)、二甲基砷(dimethylarsinic acid, DMA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和砷糖(arsenosugars)等等^[2-4]。海产品中砷存在的化学形态不同,不但其毒性大不相同^[5,6],而且其生物可及性和体内生物利用率也大不相同^[7-9]。通常,海产品中砷的毒性是As(III)>As(V)>MMA>DMA>AsC>AsB,而砷糖化合物被认为毒性极低^[8-10]。食用无机砷含量超标海产品会引起食用者产生砷中毒、诱发黑脚病(blackfoot disease)、产生癌症风险、严重的甚至危及生命^[11]。所以,海产品中砷的形态分析对于科学、客观评估海产品中砷的健康风险以及保证海产品的安全消费具有重要意义。我国新的国家标准(GB 2762-2017)也已经增加了食品包括海产品中无机砷限量检测的要求^[12]。

海产品中不同形态砷化合物浓度的准确测定需要解决 2 个难题:第一,必须在不改变砷化合物形态的前提下,完全把海产品中所有形态砷化合物提取出来,且最好是提取液可以直接用于砷的形态分析、无需前处理;第二,各种不同形态砷化合物的快速分离检测。近十余年来,海产品中砷的形态分析越来越得到重视,各种提取方法和分析方法被开发并应用于不同种类海产品中砷的形态分析。本文对近十余年来有关海产品中不同形态砷化合物的提取和分析方法的进展和应用进行了简要的归纳、评述,以期在海产品中砷的形态分析提供参考和帮助。

2 海产品中各形态砷化合物的提取

2.1 液相萃取

如何把海产品中所有形态砷化合物完全提取出来,并不改变其化学形态是砷形态分析的关键所在,同时提取液最好可以直接用于接下来的砷形态分析。这就要求提取条件要温和,且不能使用高浓度酸或碱溶液或含盐浓度高的溶液作为提取溶剂。在早期,普通的液相萃取是海产品

中砷形态分析常用的提取方法,许多研究者利用各种不同的提取溶剂实现了不同海产品中各形态砷化合物的提取^[13-17]。比如,Ciardullo 等^[13]以甲醇-水(1:1, *V:V*)为溶剂,经过 15 h 的震荡提取,成功提取了鱼肉样品中的各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、MMA 和 AsB 等,但是提取率只有 47%~89%,明显偏低。Pell 等^[15]直接以水作为提取溶剂,尝试提取食用海藻中各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、DMA、AsB 和砷糖等,经过 16 h 的震荡提取,虽然提取出海藻中各种形态砷化合物,但是提取效率仍然低于 70%。为了提高提取效率和缩短提取时间,近年来许多研究者尝试采用不同溶剂进行提取、同时提高提取温度。比如,Schimidt 等^[17]以 30 mmol/L 硝酸溶液作为提取溶剂,在 100 °C 下震荡提取 30 min,成功提取了不同种类海产品中各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、DMA、AsB 和 MMA,总提取率达到 94%;而 Stiboller 等^[14]分别利用吡啶和 20 mmol/L 碳酸氢铵溶液为提取溶剂、采用分步提取方法分别提取金枪鱼肉等海产品中的砷脂化合物和水溶性的砷形态包括 DMA 和 AsB 等,总提取率达到 90%以上。综上,利用常规的液相萃取方法提取海产品中各种形态砷化合物,提取效率受到海产品基质的影响较严重,总的提取率偏低,提取时间较长;采用有机溶剂和盐溶液虽可提高提取效率,但提取液必须经过净化等预处理后,才能用于接下来的形态分析^[14],十分繁琐。

2.2 超声波辅助提取

超声波可以使溶剂快速地进入固体物质中、将其物质所含的目标物尽可能完全地溶于溶剂之中,得到多成分混合提取液。所以,超声波辅助提取方法具有提取温度低、提取率高等特点,近年来也经常被用于海产品中不同形态砷化合物的提取^[18-24]。Whaley-Martin 等^[18]采用超声波辅助提取方法,分别使用甲醇-水(9:1, *V:V*)和 2%硝酸为提取溶剂采用分步提取方法,成功地提取了海螺中各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、MMA、砷糖和 AsB,总提取率达到 95%以上。但是,因为使用 2 种不同溶剂分别提取、且在第一步提取中需要浸泡过夜,所以所需提取时间较长。在超声波提取海产品中不同形态砷化合物时,提取溶剂中生物酶的加入可大大提高提取速度,缩短样品的提取时间。近年来生物酶辅助微波提取方法也被用于海产品中各种形态砷化合物的提取^[22,23]。比如,Moreda-Piñeiro 等^[23]建立了基于胃蛋白酶水解辅助以 0.1 mol/L 盐酸为溶剂的超声波提取方法,可以在 30 min 内完全提取海产品包括贻贝和牡蛎中各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、MMA、DMA 和 AsB,总提取率达

到 95%以上。Moreda-Piñeiroa 等的方法提取时间较短, 提取效率较高, 但是因为需要使用胃蛋白酶进行水解, 成本较高且可能发生形态改变, 提取液需经净化处理后才可用于砷形态分析。分步提取和混合溶剂也经常用于超声波辅助提取方法中, 比如, Whaley-Martin 等^[20]分别使用甲醇-水(1:1, *V/V*)和 2%硝酸为提取溶剂, 采用分步超声波辅助提取方法提取贻贝中各种形态砷化合物包括 As(V)、As(III)、MMA、DMA 和 AsB 等, 总提取率达到 94%以上; 而 Khan 等^[21]采用 50%甲醇-1%硝酸混合溶液作为提取溶剂, 采用超声波辅助提取方法提取食用藻类中各种形态砷化合物, 经 3 次提取, 总提取率也可达到 94%以上。相比于常规液相萃取, 超声波辅助提取方法的提取效率明显更好、提取时间也较短。

2.3 微波辅助提取

微波辅助提取是利用微波能进行物质萃取的一种新发展起来的技术, 它具有快速高效、节省溶剂、加热均匀等特点, 近年来也被广泛应用于海产品中砷形态分析时的样品前处理^[25-30]。Yang 等^[25]以甲醇-水(3:1, *V/V*)为提取溶剂, 采用微波辅助方法提取紫菜中各种形态砷化合物包括

As(V)、As(III)、MMA、砷糖和 AsB 等, 只需提取一次总提取率即可达到 92%以上。Qiu 等^[26]以水为溶剂, 采用微波辅助方法提取贝类海产品中各种形态砷化合物, 包括 AsB、As(III)、DMA(V)、MMA(V)和 As(V)等, 在较高温度下(120 °C)一次提取率可达 85%以上。Zmozinski 等^[27]以 0.2%硝酸-1% H_2O_2 混合溶液为提取溶剂, 采用微波辅助方法提取了鱼类和贝类海产品中各种形态砷化合物, 在提取过程中同时把 As^{3+} 完全氧化为 As^{5+} , 一次提取率在 73%~104%之间。Santos 等^[29]比较了在相同提取溶剂下, 采用超声波辅助提取和微波辅助提取方法对双壳软体动物中各形态砷化合物提取效率的差别, 发现微波辅助提取方法的提取率更高。实际上, 对于不同的海产品, 不但其基质大不相同而且所含有的砷形态也大不相同。因此, 对于不同海产品中各形态砷的提取, 需要采用不同溶剂和不同的提取方法, 相比较于普通液相萃取、超声波辅助提取和微波辅助提取有更好的提取效率, 特别是微波辅助提取方法所需提取时间更短, 正被越来越多地应用于海产品中各种形态砷化合物的提取。液相萃取、超声波辅助提取和微波辅助提取的比较如表 1 所示。

表 1 不同海产品中各形态砷化合物提取方法比较
Table 1 Comparison on method of extracting all arsenic species in various seafood

提取方法	提取溶剂	样品	提取方式	提取率/%	参考文献
液相萃取	0.5 g 样品/10~20 mL 甲醇-水 (1/1, <i>V/V</i>)	鱼类	15 h 震荡/一次提取	47~89	[13]
液相萃取	吡啶和 20 mmol/L NH_4HCO_3 (pH 9.2) 0.25 g 样品/5 mL 溶剂	金枪鱼	各 1 h 分步提取(吡啶提取砷脂, NH_4HCO_3 提取其他砷)	94~105	[14]
液相萃取	0.1 g 样品/10 mL 水	海藻	15 h 震荡/一次提取	9~69	[15]
液相萃取	0.08 g 样品/5 mL 硝酸 (30 mmol/L)	鱼、虾和贝类	100 °C震荡提取 30 min	94~103	[17]
超声波提取	甲醇-水或水和 2%硝酸(0.5 g 样品/10 mL 溶剂)	海螺	分步提取(第一步: 浸泡过夜后超声 30 min; 第二步: 70 °C提取 2 h)	>95	[18,20]
超声波提取	1 g 样品/8 mL50%甲醇-1%硝酸混合溶剂	贻贝	30 °C超声波提取 30 min(重复 2 次)	96~102	[21]
超声波提取	0.5 g 样品/5 mL 含 40 mg 蛋白酶 10 mmol/L 盐酸溶液	鱼类	37 °C超声 15 min 后放置过夜	90~110	[22]
超声波提取	0.25 g 样品/7.5 mL 含 75 mg 胃蛋白酶 pH 3.0 盐酸溶液	贝类	40 °C超声 5 min/重复提取 3 次	95~105	[23]
微波提取	0.5 g 样品/20 mL 甲醇-水 (3/1, <i>V/V</i>)	海藻	80 °C微波提取 3 min/一次提取	88~105	[25]
微波提取	1.2 g 湿重样品/12 mL 水	贝类	120 °C微波提取 25 min/一次提取	90~98	[26,28]
微波提取	1.2 g 湿重样品/10 mL0.2% 硝酸-1% H_2O_2 混合溶剂	鱼类、贝类	95 °C微波提取 25 min/一次提取 (As^{3+} 被氧化为 As^{5+})	73~101	[27]
微波提取	0.2 g 样品/12 mL2%硝酸	海藻	80 °C微波提取 1.5 h/一次提取	83	[30]

3 不同形态砷化合物分析方法

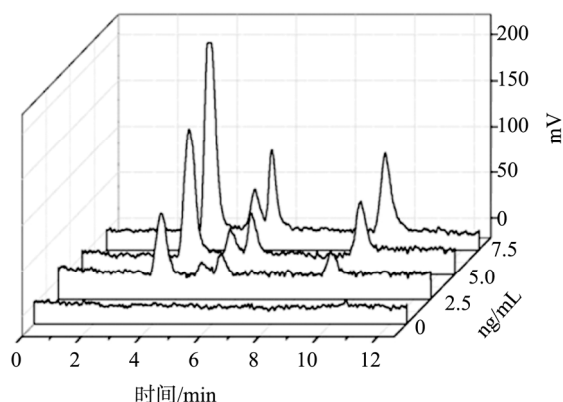
3.1 基于原子吸收或原子荧光技术砷形态分析

综上所述,砷的形态不同,其毒性和生物可及性/生物利用率也大不相同,通常无机 As(III)的毒性>无机 As(V)的毒性>有机砷的毒性。所以,关于海产品中砷的形态分析研究早期也主要集中在海产品中无机砷和有机砷的区分与检测,采用的技术主要是基于原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)或原子荧光光谱(atomic fluorescence spectroscopy, AFS)技术以及它们的联用技术^[31-34]。比如, Díaz 等^[31]利用 10 mol/L 盐酸溶液提取海藻中的无机砷,然后利用 HBr 和硫酸肼把无机砷还原为无机 As(III)并形成络合物、经氯仿萃取和 1 mol/L 盐酸反萃取后,利用 AAS 对无机砷进行测定。有些研究者甚至利用不同的萃取溶剂,尝试利用化学萃取实现对鱼类样品中无机 As(III)和 As(V)进行分别萃取分离、结合 AAS 实现对鱼类样品中无机 As(III)和 As(V)的分别测定^[32]。当然,这种依靠化学萃取区分无机砷和有机砷、甚至 As(III)和 As(V)的分析方法可靠性差、无法准确区分海藻中的无机砷和有机砷或 As(III)和 As(V),所以分析结果可靠性较差。为了获得海产品中各种形态砷化合物的准确含量,研究者们开始开发利用联用技术,把具有高效分离效果的液相色谱或高效液相色谱(liquid chromatography/High efficiency liquid chromatography, LC/HPLC)和对于砷元素具有较高灵敏度的 AAS 或 AFS 结合起来(LC/HPLC-AAS 和 LC/HPLC-AFS),以实现对海产品中各种形态砷化合物包括 As(III)、As(V)和各种有机砷的准确测定^[33-37]。比如, Gao 等^[33]利用 LC-AAS 联用技术检测了鱼类中各种形态砷化合物包括 As(III)、As(V)、MMA 和 DMA 等; Jesus 等^[34]利用 LC-AFS 联用技术分析了海产品中不同形态砷化合物包括 As(III)、As(V)、MMA 和 DMA 等。由于引进了 LC/HPLC,所以各形态砷化合物得到基线分离(图 1),分析结果的准确度大大提升。由于 AAS 和 AFS 分析速度比较慢、且 AAS 的灵敏度较低,所以利用 LC/HPLC-AAS 或 LC/HPLC-AFS 无法实现对海产品中砷形态进行快速高通量、高灵敏的分析检测^[38]。

3.2 气相色谱联用技术

气相色谱(gas chromatography, GC)联用技术包括 GC 和电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)联用技术(GC-ICP-MS)在较早时期就被开发出来用于元素的形态分析,但是由于是通过 GC 分离技术实现对某特定元素不同形态化合物进行分离,所以此项技术主要被用于那些易气化的元素比如汞和硒等元素的形态分析^[39-42],特别是用于汞元素的形态分析^[40,41]。GC 联用技术包括 GC-ICP-MS 很少被用于砷元素的形态分析,因为大部分有机砷化合物都不容易气化,因而很难用 GC 进行分离。目前为止,很少有基于 GC 联用技术分析检

测海产品中不同形态砷化合物的研究报道。利用 GC 联用技术进行砷形态分析,必须预先对有机砷化合物进行衍生化反应,使其转变为易气化化合物^[43]。比如, Richter 等^[43]利用衍生化反应结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术,成功检测了鱼类样品中不同形态砷化合物包括 As(III)、As(V)、MMA 和 DMA 等,结果比较令人满意。由于必须先进行衍生化反应,所以利用 GC-MS 联用技术分析检测海产品中不同形态砷化合物手续繁琐、耗时,更重要的是有时衍生化反应得率较低使得方法的灵敏度降低,且衍生化反应过程也可能产生形态变化。



注:从左到右色谱峰分别为 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)。

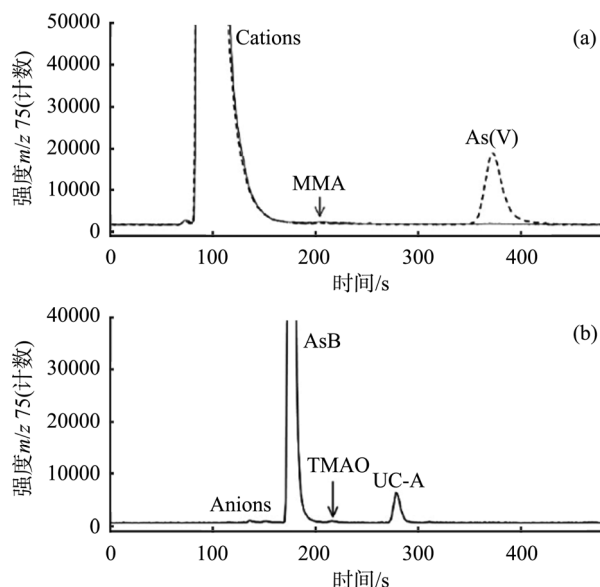
图 1 不同形态砷化合物的 LC-AFS 分析谱图^[34]

Fig.1 LC-AFS chromatograms obtained by determining standards of As species^[34]

3.3 液相色谱/高效液相色谱以及离子色谱和 ICP-MS 联用技术

LC/HPLC-ICP-MS 和 IC-ICP-MS 是目前主要的砷形态分析技术,已被广泛应用于海产品中不同形态砷化合物的分析测定^[7,9,13-17,20-23,26,27,30,44-47]。实际上,离子色谱(ion chromatography, IC)也是液相色谱的一种,如果 LC/HPLC 采用离子交换柱作为分离柱,则 LC/HPLC 和 IC 并没有本质区别。利用 LC/HPLC-ICP-MS 和 IC-ICP-MS 分析检测不同形态砷化合物,无需衍生化预处理,而且由于 LC/HPLC 的进样量比毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)大,所以灵敏度较高、重现性更好。利用 LC/HPLC-ICP-MS 进行砷形态分析时,由于几乎所有形态砷化合物都是水溶性的,所以基本上都是采用反相色谱柱或离子交换色谱柱进行分离。比如,采用 C₈反相色谱柱结合乙醇梯度洗脱可以分离检测脂溶性有机砷-砷脂化合物^[7]。对于海产品中其他形态砷化合物包括微量的 As(III)、As(V)、MMA、DMA 和占主导地位的 AsB、砷胆碱(AsC)和砷糖,基本上都是采用阴离子交换(IonPac AS7 阴离子交换柱或 PRP-X100 阴离子交换柱)LC/HPLC-ICP-MS 或 IC-ICP-MS 技术进行分离

检测,可在15 min内实现对上述各种形态砷化合物的基线分离和灵敏检测,定量限在十几至几十纳克/克之间^[9,20,22,23,30]。由于不同海产品所含有的砷形态的种类和占主导的砷形态大不相同,特别是食用海藻含有多种砷糖,且砷糖浓度大大超过其他各种形态砷化合物的总和,所以单纯采用阴离子交换LC/HPLC-ICP-MS或IC-ICP-MS技术无法实现对海产品中所有形态砷化合物的完全分离和准确测定。近年来,一些研究者尝试利用高分辨 ICP-MS 比如三重四极杆 ICP-MS 结合 HPLC,采用阴离子交换分离柱、以10 mmol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -1%甲醇为流动相,在14 min内实现对不同海产品中5种形态砷化合物的完全分离和准确测定,灵敏度更高,定量限低至6-30 ng/g^[17]。也有学者充分利用离子色谱的优点,分别使用阴离子交换柱和阳离子交换柱,通过2次分离分析实现对砷形态复杂海产品中的所有形态砷化合物的准确测定和鉴别,比如 Zmozinski等^[27]利用阳离子交换 LC-ICP-MS 分析检测海产品中As(III)、As(V)、MMA和DMA,同时采用阴离子交换 LC-ICP-MS 分析检测同一个海产品中的AsB、AsC和氧化三甲砷(trimethylarsine oxide, TMAO),成功避开AsB对MMA和MMA对TMAO的干扰(图2)。



注: (a) 阳离子交换分析谱图 (b) 阴离子交换分析谱图。

图2 红鲷鱼提取液 LC-ICP-MS 交换色谱^[27]

Fig.2 Chromatograms of red porgy extract by LC-ICP-MS^[27].

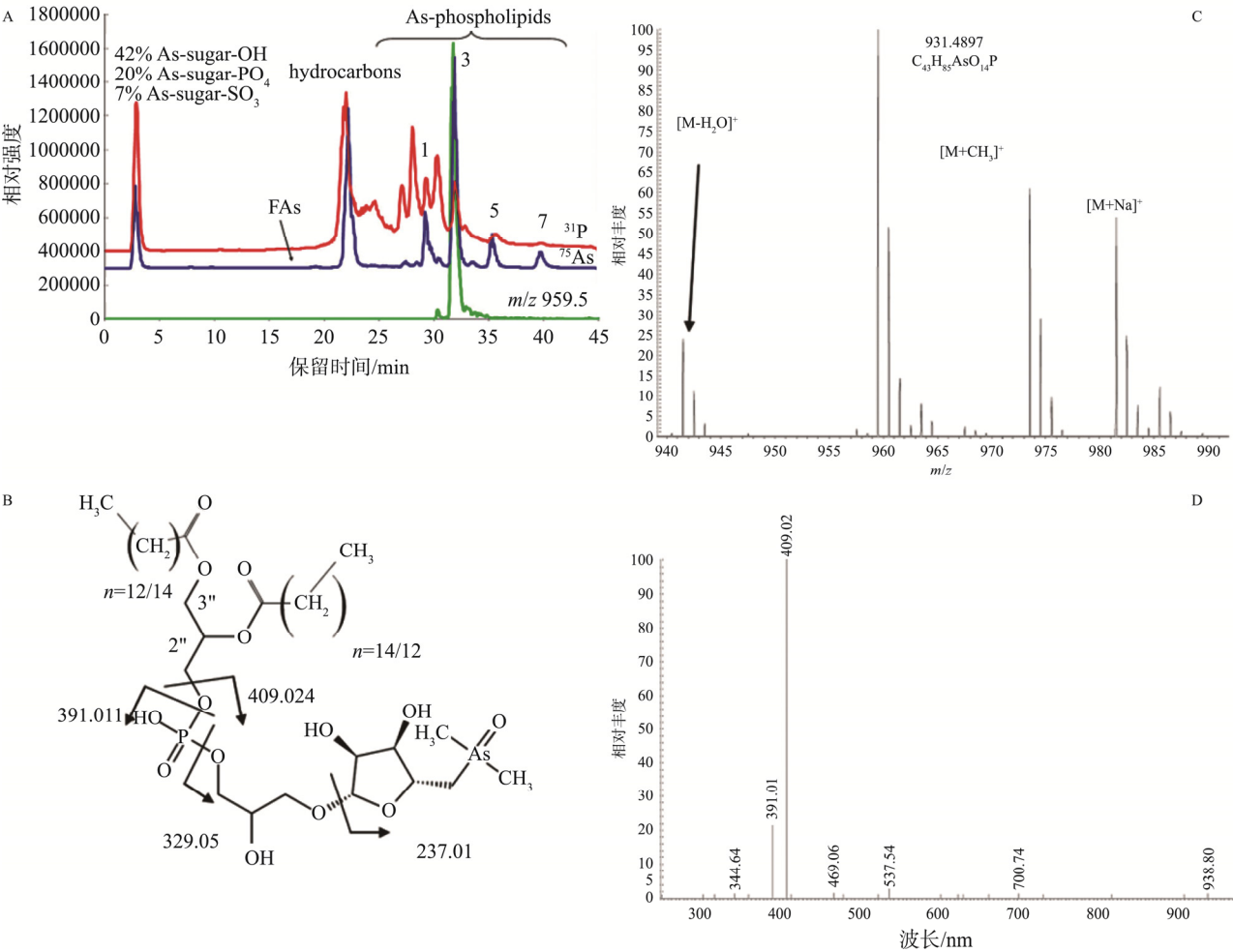
随着检测技术的发展,研究人员在海产品特别是食用海藻中发现更多的不同形态砷化合物。由于缺乏相应的标准物质,所以鉴定这些新发现的砷形态得到了研究人员的关注。为此,一些研究人员把电喷雾离子化质谱(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)引入进来,把 HPLC/IC 与 ESI-MS 联用形成 HPLC/IC-ESI-MS 联

用技术^[48]或把 HPLC/IC 同时与 ICP-MS 和 ESI-MS 进行平行联用、形成 HPLC/IC-ESI-MS/ICP-MS 联用技术^[49-51],在对不同形态砷化合物进行定量分析的同时实现对未知形态砷化合物进行定性分析。比如, Raab 等^[51]成功地利用 HPLC-ESI-MS/ICP-MS 联用技术分离检测了褐藻中不同形态砷化合物、同时对褐藻所含有的含砷磷脂(as-containing phospholipids, AsPL)的化学结构进行了测定(图3)^[51]。

3.4 毛细管电泳和 ICP-MS 联用技术

毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)采用电驱动进行分离,具有高效的分离效率、水相运行和多种分离模式等优点,十分适用于砷的形态分析。所以,CE 和 ICP-MS 联用技术(CE-ICP-MS)也经常用于海产品中砷的形态分析^[19,25,52-54]。利用 CE-ICP-MS 可以在25 min内分析检测食用海藻和鱼类中不同形态砷化合物包括As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB和AsC,检测限也可达到 ppb 级别^[53,54]。在紫菜和海带等含砷量高、以砷糖为主形态的食用海藻的砷形态分析中,CE-ICP-MS 联用技术显示出突出的优势。由于 CE 有多种分离模式,所以利用 CE-ICP-MS 分析检测紫菜和海带中的不同形态砷化合物,只需要改变 CE 运行缓冲溶液的 pH 就可消除砷糖对 DMA 或其他形态砷化合物的干扰^[25];而如果使用 IC-ICP-MS,需要分别使用阴离子交换柱和阳离子交换柱、通过2次分离分析才能实现对所有形态砷化合物的准确测定^[27]。使用 CE-ICP-MS 联用技术,也可以同时实现对2种不同元素的形态分析。Liu 等^[19]采用 CE-ICP-MS 联用技术,同时分析检测了6种不同形态砷化合物[As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB、AsC]和5种不同形态硒化合物[Se(IV)、Se(VI)、SeMet、MeSeCys、SeCys],分析时间仅需10 min,砷和硒的检测限均可达到 ppb 级别(图4)。相比于 LC/HPLC-ICP-MS 和 IC-ICP-MS, CE-ICP-MS 的缺点也十分明显,比如稳定比较差、灵敏度比较低(因为 CE 的进样量小)、毛细管活化时间长等。所以,CE-ICP-MS 技术目前在实际海产品的砷形态分析中还较少使用。

GC 联用技术、LC/HPLC-ICP-MS 联用技术、IC-ICP-MS 联用技术和 CE-ICP-MS 联用技术都需要用到昂贵的仪器和操作技能娴熟的专业技师,所以无法用于海产品中不同形态砷化合物的现场快速检测。为了实现不同形态砷化合物的现场快速检测,最近一种基于银纳米薄膜和表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的砷形态分析方法被开发出来^[55]。该方法利用银纳米薄膜的咖啡环效应实现对不同形态砷化合物[As(III)、As(V)、MMA、DMA]的分离,然后利用 SERS 技术对不同形态砷化合物进行快速检测,方法简单、快速,但是目前还无法用于实际海产品中不同形态砷化合物的现场快速检测。



注: (A) ICP-MS 和 ESI-MS 谱图; (B) 提出的分子结构和可能的碎裂产物; (C) $m/z=931.489$ 分子及其加合物质谱图; (D) $m/z=931.489$ 分子主峰的二级质谱图。

图 3 褐藻的 HPLC-ESI-MS/ICP-MS 分析谱图^[51]

Fig.3 HPLC-ESI-MS/ICPMS extracted ion chromatograms of *Latissima S.*^[51]

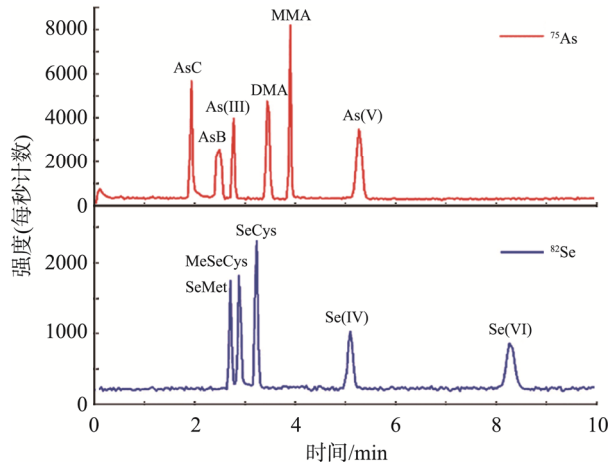


图 4 CE-ICP-MS 同时分析检测不同形态砷和不同形态硒的 CE-ICP-MS 谱图^[19]

Fig.4 CE-ICP-MS electropherogram of the mixed standard solutions of six arsenic species and five selenium species^[19]

4 结 论

海产品特别是食用海藻含有较高浓度的砷,但是海产品中的砷大部分以低毒性的有机砷形态存在,且不同种类的海产品所含有的砷形态大不相同。所以,对海产品中的砷进行形态分析,对于科学、客观评估海产品中砷污染的健康风险以及保证海产品的安全消费具有重要意义。海产品中砷形态分析所必须解决的第一个关键问题就是所有形态砷化合物的提取问题,目前广泛使用的主要是超声波辅助提取和微波辅助提取 2 种方法,这 2 种方法均可把海产品中各形态砷化合物提取出来、且形态不发生改变,但微波辅助提取方法效率更高。用于海产品提取液中各形态砷化合物分析检测的主要技术是 HPLC-ICP-MS 和 IC-ICP-MS 联用技术,这 2 种方法灵敏度高、稳定性好、可以满足海产品中各形态砷化合物的精准检测需求。

参考文献

- [1] Le XC, Lu X, Li XF. Arsenic speciation [J]. Anal Chem, 2004, 76: 26A–33A.
- [2] Farías S, Smichowski P, Vélez D, *et al.* Total and inorganic arsenic in antarctic macroalgae [J]. Chemosphere, 2007, 69: 1017–1024.
- [3] Grotti M, Soggia F, Goessler W, *et al.* Arsenic species in certified reference material MURST-ISS-A2 (Antarctic krill) [J]. Talanta, 2010, 80: 1441–1444.
- [4] Nischwitz V, Pergantis SA. Improved arsenic speciation analysis for extracts of commercially available edible marine algae using HPLC–ES–MS/MS [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 6507–6519.
- [5] Jang CS, Liu CW, Lin KH, *et al.* Spatial analysis of potential carcinogenic risks associated with ingesting arsenic in aquacultural tilapia (*Oreochromis mossambicus*) in blackfoot disease hyperendemic areas [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 1707–1713.
- [6] Aposhian HV, Aposhian MM. Arsenic toxicology: Five questions [J]. Chem Res Toxicol, 2006, 19: 1–15.
- [7] Krishnakumar PK, Qurban MA, Stiboller M, *et al.* Arsenic and arsenic species in shellfish and finfish from the western Arabian Gulf and consumer health risk assessment [J]. Sci Total Environ, 2016, 566–567: 1235–1244.
- [8] Zhang W, Guo ZQ, Song DD, *et al.* Arsenic speciation in wild marine organisms and a health risk assessment in a subtropical bay of China [J]. Sci Total Environ, 2018, 626: 621–629.
- [9] Moreda-Piñeiro J, Alonso-Rodríguez E, Romarís-Hortas V, *et al.* Assessment of the bioavailability of toxic and non-toxic arsenic species in seafood samples [J]. Food Chem, 2012, 130: 552–560.
- [10] Ma ZL, Lin LD, Wu MJ, *et al.* Total and inorganic arsenic contents in seaweeds: Absorption, accumulation, transformation and toxicity [J]. Aquaculture, 2018, 497: 49–55.
- [11] Jang CS, Liu CW, Lin KH, *et al.* Spatial analysis of potential carcinogenic risks associated with ingesting arsenic in aquacultural Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) in blackfoot disease hyperendemic areas [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 1707–1713.
- [12] GB 2762–2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762–2017 National food safety standard–Maximum limits for pollutants in food [S].
- [13] Ciardullo S, Aureli F, Raggi A, *et al.* Arsenic speciation in freshwater fish: Focus on extraction and mass balance [J]. Talanta, 2010, 81: 213–221.
- [14] Stiboller M, Freitas FP, Francesconi KA, *et al.* Lipid-soluble arsenic species identified in the brain of the marine fish skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) using a sequential extraction and HPLC/mass spectrometry [J]. J Anal Spectrom, 2019, 10: 1039.
- [15] Pell A, Kokkinis G, Malea P, *et al.* LC–ICP–MS analysis of arsenic compounds in dominant seaweeds from the Thermaikos Gulf (Northern Aegean Sea, Greece) [J]. Chemosphere, 2013, 93: 2187–2194.
- [16] Llorente-Mirandes T, Ruiz-Chancho MJ, Barbero M, *et al.* Determination of water-soluble arsenic compounds in commercial edible seaweed by LC–ICP–MS [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59: 12963–12968.
- [17] Schmidta L, Landerob JA, Novoc DLR, *et al.* A feasible method for As speciation in several types of seafood by LC–ICPMS/MS [J]. Food Chem, 2018, 255: 340–347.
- [18] Whaley–Martin KJ, Koch I, Reimer KJ. Arsenic species extraction of biological marine samples (*Periwinkles*, *Littorina littorea*) from a highly contaminated site [J]. Talanta, 2012, 88: 187–192.
- [19] Liu LH, Yun ZJ, He B, *et al.* Efficient interface for online coupling of capillary electrophoresis with inductively coupled plasma–mass spectrometry and its application in simultaneous speciation analysis of arsenic and selenium [J]. Anal Chem, 2014, 86: 8167–8175.
- [20] Whaley–Martin KJ, Koch I, Moriarty M, *et al.* Arsenic speciation in blue mussels (*mytilus edulis*) along a highly contaminated arsenic gradient [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46: 3110–3118.
- [21] Khan N, Ryu KY, Choi JY, *et al.* Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea [J]. Food Chem, 2015, 169: 464–470.
- [22] Zhao F, Liu YM, Zhang XQ, *et al.* Enzyme-assisted extraction and liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic species in fish [J]. J Chromatogr A, 2018, 1573: 48–58.
- [23] Moreda-Piñeiro A, Moreda-Piñeiro J, Herbello-Hermelo P, *et al.* Application of fast ultrasound water-bath assisted enzymatic hydrolysis–high performance liquid chromatography–inductively coupled plasma–mass spectrometry procedures for arsenic speciation in seafood materials [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218: 6970–6980.
- [24] Kalantzi I, Mylona K, Sofoulaki K, *et al.* Arsenic speciation in fish from Greek coastal areas [J]. J Environ Sci, 2017, 56: 300–312.
- [25] Yang GD, Zheng JP, Chen L, *et al.* Speciation analysis and characterisation of arsenic in lavers collected from coastal waters of Fujian, south-eastern China [J]. Food Chem, 2012, 132: 1480–1485.
- [26] Qiu ZQ, Lv ZM, Wang KT, *et al.* Species distribution characteristics of arsenic in shellfish seafood collected from Fujian province of China [J]. J Food Compos Anal, 2018, 72: 132–140.
- [27] Zmozinski AV, Llorente-Mirandes T, López-Sánchez JF, *et al.* Establishment of a method for determination of arsenic species in seafood by LC–ICP–MS [J]. Food Chem, 2015, 173: 1073–1082.
- [28] Anne-Christine S, Werner R, Jürgen M, *et al.* Evaluation of extraction procedures for the ion chromatographic determination of arsenic species in plant materials [J]. J Chromatogr A, 2000, 889(1-2): 83–91.
- [29] Santos CMM, Nunes MAG, Barbosa IS, *et al.* Evaluation of microwave and ultrasound extraction procedures for arsenic speciation in bivalve mollusks by liquid chromatography–inductively coupled plasma–mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta Part B, 2013, 86: 108–114.
- [30] Jia YY, Wang L, Ma L, *et al.* Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: Extraction optimization and health risk assessment [J]. Food Chem, 2018, 244: 311–316.
- [31] Díaz O, Tapia Y, Muñoz O, *et al.* Total and inorganic arsenic concentrations in different species of economically important algae harvested from coastal zones of Chile [J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50:

- 744–749.
- [32] Shah AQ, Kazi TG, Baig JA, *et al.* Determination of inorganic arsenic species (As^{3+} and As^{5+}) in muscle tissues of fish species by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) [J]. Food Chem, 2010, 119: 840–844.
- [33] Gao Y, Baisch P, Mirlean N, *et al.* Arsenic speciation in fish and shellfish from the North Sea (Southern bight) and Acu Port area (Brazil) and health risks related to seafood consumption [J]. Chemosphere, 2018, 191: 89–96.
- [34] Jesus JP, Suárez CA, Ferreira JR, *et al.* Sequential injection analysis implementing multiple standard additions for As speciation by liquid chromatography and atomic fluorescence spectrometry (SIA–HPLC–AFS) [J]. Talanta, 2011, 85: 1364–1368.
- [35] 刘淑晗, 张海燕, 娄晓伟, 等. 高效液相色谱–(紫外)氢化物发生原子荧光光谱法测定南极磷虾及其制品中 6 种砷形态[J]. 分析测试学报, 2019, 38: 1085–1090.
- Liu SH, Zhang HY, Lou XY, *et al.* Determination of six arsenic speciations in Antarctic Krill and its products using high performance liquid chromatography–(ultraviolet) hydride generation–atomic fluorescence spectrometry [J]. J Anal Test, 2019, 38: 1085–1090.
- [36] 高鹭, 董伟峰, 彭心婷, 等. 高效液相色谱氢化物发生原子荧光光谱联用检测海藻中砷形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 145–151.
- Gao L, Dong WF, Peng XT, *et al.* Determination of arsenic speciation in seaweeds using high performance liquid chromatography–ultraviolet photo–oxidation–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(1): 145–151.
- [37] 董喆, 高明义, 李梦怡, 等. 高效液相色谱–氢化物发生原子荧光联用法检测不同基质食品中的砷含量及其形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 927–932.
- Dong Z, Gao MY, Li MY, *et al.* Determination of arsenic content and speciation in foods of different matrixes by high performance liquid chromatography–hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 927–932.
- [38] Gómez–Ariza JL, Lorenzo F, García–Barrera T. Comparative study of atomic fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury and arsenic multi–speciation [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 382: 485–492.
- [39] Meija J, Montes–Bayón M, Le DDL, *et al.* Simultaneous monitoring of volatile selenium and sulfur species from Se accumulating plants (wild type and genetically modified) by GC/MS and GC/ICPMS using solid–phase micro–extraction for sample introduction [J]. Anal Chem, 2002, 74: 5837–5844.
- [40] Jackson B, Taylor V, Baker RA, *et al.* Low–level mercury speciation in freshwaters by isotope dilution GC–ICP–MS [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 2463–2469.
- [41] Demuth N, Heumann KG. Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP–IDMS [J]. Anal Chem, 2001, 73: 4020–4027.
- [42] Heilmann J, Heumann KG. Development of a species–unspecific isotope dilution GC–ICP–MS method for possible routine quantification of sulfur species in petroleum products [J]. Anal Chem, 2008, 80: 1952–1961.
- [43] Richter J, Lischka S, Piechotta C. Analysis of arsenic species in fish after derivatization by GC–MS [J]. Talanta, 2012, 101: 524–529.
- [44] 王松, LI Ke, 崔鹤, 等. 南极磷虾油中总砷含量及砷形态分析[J]. 分析化学, 2016, 44(5): 767–772.
- Wang S, Li K, Cui H, *et al.* Quantitative analysis of total and different species of arsenic in oil of Antarctic krill (*Euphausia Superba*) [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(5): 767–772.
- [45] 陆奕娜, 魏建华, 许慨, 等. 高效液相色谱–电感耦合等离子体质谱法同时测定海产品中 9 种砷形态化合物[J]. 理化检验–化学分册, 2017, 53: 1087–1093.
- Lu YN, Wei JH, Xu K, *et al.* Simultaneous determination of nine arsenic species in marine products by HPLC–ICP–MS [J]. PTCA (Part B: Chem Anal), 2017, 53: 1087–1093.
- [46] 王志鹏, 薛长湖, 徐杰, 等. 高效液相色谱–碰撞/反应池–电感耦合等离子体质谱测定贝类中砷形态化合物及健康风险评估[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 244–250.
- Wang ZP, Xue CH, Xu J, *et al.* Accurate determination of arsenic speciation in shellfish by high performance liquid chromatography coupled with collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry and health risk assessment [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(17): 244–250.
- [47] 邱宗清, 帅培育, 吕镇茂, 等. 福建花蛤中的砷形态的阴离子交换色谱–ICP–MS 测定方法[J]. 中国科技论文, 2016, 11 (12): 1426–1430.
- Qiu ZQ, Shuai PY, Lv ZM, *et al.* Determination of arsenic speciation in Fujian clam by anion exchange chromatography–ICP–MS [J]. China Sci Paper, 2016, 11(12): 1426–1430.
- [48] Cui S, Kim CK, Lee KS, *et al.* Study on the analytical method of arsenic species in marine samples by ion chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Microchemical J, 2018, 143: 16–20.
- [49] Arroyo–Abad U, Lischka S, Piechotta C, *et al.* Determination and identification of hydrophilic and hydrophobic arsenic species in methanol extract of fresh cod liver by RP–HPLC with simultaneous ICP–MS and ESI–Q–TOF–MS detection [J]. Food Chem, 2013, 141: 3093–3102.
- [50] Hsieh YJ, Jiang SJ. Application of HPLC–ICP–MS and HPLC–ESI–MS procedures for arsenic speciation in seaweeds [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 2083–2089.
- [51] Raab A, Newcombe C, Pitton D, *et al.* Comprehensive analysis of lipophilic arsenic species in a brown alga (*Saccharina latissima*) [J]. Anal Chem, 2013, 85: 2817–2824.
- [52] Liu LH, He B, Yun ZJ, *et al.* Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on–line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface [J]. J Chromatogr A, 2013, 1304: 227–233.
- [53] 赵云强, 郑进平, 杨明伟, 等. 毛细管电泳–电感耦合等离子体质谱法测定藻类中远种不同形态的砷化合物[J]. 色谱, 2011, 29: 111–114.
- Zhao YQ, Zheng JP, Yang MW, *et al.* Speciation analysis of arsenic in seaweeds by capillary electrophoresis–inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29: 111–114.
- [54] 陈发荣, 郑立, 王志广, 等. 毛细管电泳–电感耦合等离子体质谱测定蓝点马鲛中砷化学形态[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34: 1675–1678.

Chen FR, Zheng L, Wang ZG, *et al.* Determination of arsenic speciation in scomberomorus niphonius by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2014, 34: 1675-1678.

- [55] Yang MW, Liamsau V, Fan CJ, *et al.* Arsenic speciation on silver nanofilms by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Anal Chem, 2019, 91: 8280-8288.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



付凤富, 博士, 教授, 主要研究方向为环境和食品分析化学、环境污染和食品安全。

E-mail: fengfu@fzu.edu.cn

“水产品加工与检测分析”专题征稿函

水产品是海洋、江河、湖泊里出产的动物或藻类的总称, 是人们日常生活中重要的食物。为了保障人们的消费质量与食用安全, 水产品的质量安全与贮藏保鲜显得尤为重要。水产品的精深加工和安全研究有利于发展渔业经济, 促进我国水产食品质量安全水平, 降低食品安全风险, 保障消费者权益。

本刊特别策划了“水产品加工与检测分析”专题, 主要围绕水产品加工与研发、水产品贮藏与保鲜、水产品药物残留检测、水产品安全控制、水产品营养研究、海洋生物活性物质开发和利用、新型海洋食品与海洋功能食品开发技术、水产品的质量与标准等方面或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 综述及研究论文均可, 本专题计划在 2020 年 4 月出版。

本专题由**国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员**担任专题主编。特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在**2020 年 3 月 1 日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: 水产品加工与检测分析”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注水产品加工与检测分析专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部